

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04091085 A**

(43) Date of publication of application: **24.03.92**

(51) Int. Cl. **C07D307/33**
B01J 31/24
// C07B 61/00

(21) Application number: **02206400**

(22) Date of filing: **03.08.90**

(71) Applicant: **MITSUBISHI KASEI CORP**

(72) Inventor: **MIYAZAWA CHIHIRO**
TAKAHASHI KAZUNARI
KAMEO HIROSHI
ISOTANI SHINJI
OTAKE MASAYUKI

(54) **PRODUCTION OF LACTONES**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce lactones on an industrial scale at a low cost while efficiently utilizing the solvent and catalyst by hydrogenating a dicarboxylic acid in liquid phase in the presence of a catalyst containing Rh and an organic phosphine, and treating the liquid phase using a specific method.

CONSTITUTION: A dicarboxylic acid, dicarboxylic acid anhydride and/or dicarboxylic acid ester is reacted with hydrogen in a hydrogenation reaction zone in liquid phase using a solvent in the presence of a catalyst

containing ruthenium and an organic phosphine. The liquid phase is recovered from the hydrogenation reaction zone and distilled in a 1st distillation column to obtain the 1st distillate and the 1st residue. The 1st residue is recycled to the hydrogenation reaction zone and, at the same time, a part of the 1st residue is distilled in a 2nd distillation column to obtain the 2nd distillate and the 2nd residue. The 2nd distillate is circulated to the hydrogenation reaction zone or the 1st distillation column and the objective lactones are separated from the 1st distillate.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-91085

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月24日

C 07 D 307/33
B 01 J 31/24

6971-4C C 07 D 307/32

F※

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全16頁)

⑭ 発明の名称 ラクトン類の製造法

⑰ 特 願 平2-206400

⑱ 出 願 平2(1990)8月3日

⑲ 発 明 者 宮 沢 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑲ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑲ 発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑲ 発 明 者 磯 谷 真 治 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ラクトン類の製造法

2 特許請求の範囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化反応帯域において、ルテニウム及び有機ホスフィンを含む触媒の存在下に溶媒を用いて液相で水素と反応させてラクトン類を製造する方法において、次の①～⑥の工程を含むことを特徴とするラクトン類の製造法。

① 水素化反応帯域より液相を回収する第1工程。

② 液相を第1蒸留塔で蒸留し、第1留出液と第1残留液を得る第2工程。

③ 第1残留液を水素化反応帯域に循環する第3工程。

④ 第1残留液の一部を第2蒸留塔で蒸留し、第2留出液と第2残留液を得る第4工程。

⑤ 第2留出液を水素化反応帯域又は第1蒸留

塔に循環する第5工程。

⑥ 第1留出液からラクトン類を取得する第6工程。

(2) 水素化反応帯域の液相中のフリーの有機ホスフィン濃度を0.01～0.1重量%の範囲に保持する請求項1記載の方法。

(3) 水素化反応帯域の液相中の水分濃度を1重量%以下に保持する請求項1記載の方法。

(4) ルテニウム及び有機ホスフィンを含む触媒として、①ルテニウム、②有機ホスフィン及び③pKaが2.0より小さい酸の共役塩基から成る触媒を用いる請求項1記載の方法。

(5) 水素化反応帯域より液相を回収した後の気相を水素として循環使用する請求項1記載の方法。

(6) 3～50重量%の溶媒を含む第1留出液を得る請求項1記載の方法。

(7) 第2蒸留塔の塔底温度を140～240℃に保持する請求項1記載の方法。

(8) 反応溶媒としてポリエーテル類を使用し、第6工程が第1留出液を蒸留することによりラク

トン類が取得され、このときの蒸留塔の塔底温度が150℃以下である請求項1記載の方法。

(9) クレーム8において、ラクトン類を留去した残留値を水素化反応帯域又は第1蒸留塔に循環する請求項1記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製造方法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を工業的に製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば、触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-2

0119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば、米国特許3957827号には、 $(RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy)$ 型のルテニウム系触媒を使用し40～400psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の固定触媒を使用する従来の方法は、反応条件が250℃以上、かつ数十気圧以上という苛酷な条件の採用が避けられず、分解物が多く、十分な収率が得られないという問題点がある。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する方法は、比較的温和な条件下で水素化反応が進行するという

特徴がある反面、触媒活性がやや低水準であるうえ、触媒寿命が短かく、またハロゲンを使用しているため反応装置の腐蝕が生ずるという問題がある。

そこで、本出願人は、先に溶媒を用い、ルテニウム、有機ホスフィン及びpKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒の存在下液相で水素化する方法を提案した(特開平1-25771号公報、米国特許4892955号)。この方法では高活性なルテニウム触媒を使用するので、温和な条件下で収率よくラクトン類を製造することができる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを原料としてルテニウム触媒により水素化反応を継続すると、原料の分解あるいは重縮合等により高沸点副生物が生成蓄積し、また、触媒が失活するという問題があった。

また、連続反応系では、高沸点副生物の蓄積を

防止して水素化反応を長期間安定して継続するには、一般に、高沸点副生物の生成量又は触媒の失活量見合いで、反応後の触媒液の一部又は全部を系外へ抜き出して新鮮な液と交換する方法が考えられる。しかしながら、抜き出した触媒液中には、溶媒及びラクトン類等の有効成分が含まれており、これらの有効活用が工業的実施上の大きな課題であった。

本発明者らは、ルテニウム系触媒を使用する連続反応について鋭意研究を重ねた結果、(1)目的物であるラクトンを蒸留分離した後の残留物には触媒が活性を維持したまま残っており、それをそのまま循環して次の反応に利用できること、(2)該残留物中には多少の高沸点副生物が含まれており、長時間運転すると高濃度に蓄積され、触媒活性に悪影響があること、(3)高沸点副生物は、これを特定条件下に熱分解することによりラクトンが副生、回収されること、等の知見を得た。そして、本発明は溶媒及び触媒を効率よく利用することにより、工業的及び経済的に有利にラクトン類を製造する

ことを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、かかる目的につき鋭意検討した結果、ラクトン類の工業的製造法に関する以下の発明を完成した。

「ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化反応帯域において、ルテニウム及び有機ホスフィンを含む触媒の存在下に溶媒を用いて液相で水素化反応させてラクトン類を製造する方法において、次の①～⑥の工程を含むことを特徴とするラクトン類の製造法。

① 水素化反応帯域より液相を回収する第 1 工程。

② 液相を第 1 蒸留塔で蒸留し、第 1 留出液と第 1 残留液を得る第 2 工程。

③ 第 1 残留液を水素化反応帯域に循環する第 3 工程。

④ 第 1 残留液の一部を第 2 蒸留塔で蒸留し、第 2 留出液と第 2 残留液を得る第 4 工程。

⑤ 第 2 留出液を水素化反応帯域又は第 1 蒸留

塔に循環する第 5 工程。

⑥ 第 1 留出液からラクトン類を取得する第 6 工程。」

以下、本発明を詳細に説明する。

(1) 反応原料

本発明におけるラクトン類の製造用原料としては、炭素数 3～7 の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それらの無水物、もしくはそれらのジカルボン酸のエステルが挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジアルチル、フマル酸ジエチル、コハク酸-ジ-n-ブチル等が使用される。

(2) 触媒成分

本発明における触媒としては、前記の米国特許 3 9 5 7 8 2 7 号に記載の「 $RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy$ 」型のルテニウム系触媒も使用し得るが、本出願人等による米国特許 4 8 9 2 5 5 号に記載の以下に示す①ルテニウム、②有機ホスフィン及び③ pka

が 2 より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒が好適に使用される。

① ルテニウム：

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には、例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、ルテニウムアセチルアセトナート（トリシアセチルアセトニルルテニウム）、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリストリフェニルホスフィンヒドリドルテニウム、ビス（トリ-n-ブチルホスフィン）トリカルボニルルテニウム、ドテカカルボニルトリルテニウ

ム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は通常、反応溶液 1 リットル中のルテニウムとして 0.01～100 ミリモル、好ましくは 0.1～10 ミリモルである。

② 有機ホスフィン：

有機ホスフィンは、主触媒である①のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられ、一般のルテニウム系触媒における必須成分である。有機ホスフィンの具体例としては、トリオクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアル

キルアールホスフィン類、1,2-ビスジフェニルホスフィンエタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、1～100モル程度、好ましくは3～20モルである。

③ pka 値が2より小さい酸の共役塩基：

pka 値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウム系触媒の必須成分ではない。しかしながら、触媒の付加的促進剤として、また、反応系の有機ホスフィンを安定に保つ作用を有している。これらは、触媒調製中又は反応系中において、pka 値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pka 値が2より小さいブレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には、例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、磷酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ磷酸、タングステン酸、モリブデン酸、タングステン酸、シリコントングステン酸、ポリケイ酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリ

フルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれらの酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。また、これらの酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば、酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これらの酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.5～100モル、好ましくは1～20モルの範囲である。

(3) 反応溶媒

水素化反応には、反応原料あるいは反応生成物自体を溶媒とすることもできるほか、以下の種々溶媒を使用することができる。

このような溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセ

トフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トルイル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類；N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,N,N',N'-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスル

ホキシド類； α -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；トリグライム（トリエチレングリコールジメチルエーテル）、テトラグライム（テトラエチレングリコールジメチルエーテル）、18-クラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

以上のように、水素化反応については種々の溶媒が使用可能である。ただし、本発明の連続的プロセスにおいては、目的生成物のラクトン類より高沸点の溶媒であることが必要であり、例えば、ポリエーテル類が好適に使用される。

(4) 触媒液の調製、供給

ルテニウム系触媒の合成法としては、例えば、前述の各触媒成分を含む溶液を不活性ガス置換下で熱処理することにより合成できる。合成触媒は、ルテニウム1原子あたりに、2～4個程度の有機ホスフィンが配位した錯体構造を形成したものと考えられる。そして、錯体を形成していない余剰

の有機ホスフィンのみが、ガスクロマトグラフィーによりフリーの有機ホスフィンとして定量される。

また、触媒系にpka が2より小さい酸の共役塩基を共存させた場合には、フリーの有機ホスフィン濃度がさらに減少することから、該共役塩基と有機ホスフィンとの間にも溶液中で安定な錯体が形成されていると考えられる。

水素化反応帯域の液相中におけるフリーの有機ホスフィン濃度は0.01～0.1重量%、特に0.02～0.05重量%の範囲に保持することが望ましい。かかる範囲以外では、ラクトン類の収率が低下する。フリーの有機ホスフィンが0.1重量%を超える高濃度の場合、原料と反応し高沸点副生成物を生成するという副反応の影響が強まるためと推定される。一方、フリーの有機ホスフィンが0.01重量%未満の低濃度の場合ルテニウム錯体中の有機ホスフィンまでが副反応等で消費されやすくなるものと考えられ、この場合、反応液中にルテニウム金属の析出も認められ、触媒活性の低下も

著しい。

更に、有機ホスフィンは非常に酸化されやすく、連続運転中に有機ホスフィンオキンドとして消費されていくことが判明しており、その分の補給も考慮する必要がある。

水素化反応帯域のフリーの有機ホスフィンの濃度を上記の範囲に保持する方法については特に限定されないが、例えば、水素化反応帯域に新触媒液として補給する方法、または、有機ホスフィン溶液のみ別に補給する方法等が採用される。

(5) 水素化反応

本発明の方法により水素化反応を行うには、反応容器に、前記の原料物質、触媒成分及び溶媒を導入し、これに水素を連続的に導入する。水素は窒素、メタンあるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよく、1時間当たりのガス空間速度(GHSV)が、通常2hr⁻¹以上、好ましくは10hr⁻¹以上である。反応温度は通常50～250℃、好ましくは100～220℃である。反応系内の水素分圧は特に限ら

れないが、工業的实施上は通常0.1～100kg/cm²G、好ましくは1～100kg/cm²G、更に好ましくは10～50kg/cm²Gである。反応は連続方式で行うことが好ましいが、回分方式で反応させ、間欠的に流通させることもできる。

また、水素化反応帯域の液相中の水分濃度を1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.3重量%以下とすることが望ましい。反応液中の水分を該濃度以下に保持すると、原料物質の転化率が増大し、また、目的物の選択率及び収率が向上する。

水分濃度を少なくする方法としては、上記の反応条件のうち、例えば、水素流量を大きくすることで水分を反応帯域外へ除去する方法、あるいは反応温度を高くすることで気相側への水の分配率を高めて液相側の水分濃度を低くする方法等が採用される。

(6) 水素化反応帯域以後の工程

水素化反応帯域後の工程については、第1図を参照しながら説明する。第1図は、本発明の実施

に使用される流通型反応の一例の工程図である。

第1図において、1は反応器、2は触媒液容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は気液分離器、6は第1蒸留塔、7は第2蒸留塔、8は第3蒸留塔、9は第4蒸留塔である。

① 第1工程

水素化反応帯域より液相を回収する。

即ち、反応器1(水素化反応帯域)より導管1を通じて流出する反応混合物を冷却後、気液分離器で気相と液相に分離する。この場合、反応混合物のうち液相部分のみ反応器1より拔出し、気相部分のみ気液分離器5に導入し、冷却、常圧下、気相中に随伴するラクトン類蒸気を液相として回収する方法も可能である。

水素を主成分とする気相は、水素化反応帯域に循環することができる。また、水分等を含む気相の一部をバージする方法、あるいは気相の循環経路にメタン化反応器(メタネーター)を設置し、気相中に生じる一酸化炭素をメタンとして無害化する方法等が採られる。

② 第2工程

液相を第1蒸留塔6で蒸留し、第1留出液と第1残留液を得る。

即ち、第1工程で回収された液相を導管51より第1蒸留塔6に供給し、蒸留を行う。ラクトン類、溶媒、触媒、未反応原料及び水等を含有する液相を蒸留することにより、ラクトン類を溶媒、触媒等から分離する場合、一般に例えば、40段以上の多段数の蒸留塔を用い、大きい還流比が必要であるが、多段数の蒸留塔では、塔内の圧力差が大きいために塔底圧力が上昇して著しく高温度となり、このため触媒活性の低下や溶媒の分解が生起する。また還流比を大きくすると、エネルギーのロスが大きく経済的でない。

従って、第1蒸留塔は比較的段数が小さいものを使用し、還流比も比較的小さくして、塔頂からラクトン類及び水とともに、3～50重量%の溶媒を含んだ液を第1留出液として導管62より留出させることが好ましい。また、複数の蒸留塔を並列運転させて全体として第1蒸留塔としての機

能を発見であるが、該蒸留処理により、第1残留液中の高沸点副生物が熱分解して目的物のラクトン類が生成、回収されることが判明している。従って、第2留出液として反応溶媒が回収されるのみでなく、上記した高沸点副生物の熱分解によりラクトン類が回収されるので、工業的利用の意義が大きい。一方、塔底より高沸点副生物及び触媒を含む液が第2残留液として導管71より適時系外に抜き出される。

第1残留液の抜き出し量は、通常触媒液中の高沸点副生物の生成量又は触媒の失活量見合いで決定されるが、更に多量を抜き出してもよい。

第2蒸留塔7の塔底温度は140～240℃、好ましくは160～230℃である。塔底温度が240℃よりも高いと、蒸留により回収した第2留出液を水素化反応に循環使用した場合に、触媒が失活する。その理由は詳らかではないが、高沸点副生物が著しく高温で処理されることにより触媒毒が生成するものと推測される。また、塔底温度が140℃よりも低い場合には、生成液中の高

能を持たせる形式も可能である。

一方、第1蒸留塔の塔底からは未反応原料、残余の溶媒及び溶媒を含む液を第1残留液として導管61より缶出する。

③ 第3工程

第1残留液を水素化反応帯域に循環する。

即ち、触媒及び溶媒を含む第1残留液を導管61を經由して反応器1に循環する。

④ 第4工程

第1残留液の一部を第2蒸留塔7で蒸留し、第2留出液と第2残留液を得る。

第3工程で、全ての第1残留液を水素化反応帯域に循環させて連続運転を行った場合、反応原料の分解あるいは重縮合により高沸点副生物が蓄積し、また、触媒の失活が問題となる。そこで、本発明の第4工程では、第1残留液の一部をバルブ100を操作することにより連続的又は間欠的に抜きだして第2蒸留塔7において特定の温度条件下で蒸留処理し、溶媒を第2留出液として導管72より回収するものである。また、本発明者等の

高沸点副生物が分解されずに蓄積して、ラクトン類の収率及び溶媒の回収率が低下する。

なお、溶媒蒸留における塔頂圧力は特に臨界的でなく、塔底温度を140～240℃に保持できる0.01mmHg～常圧の範囲から選ばれる。また溶媒蒸留における還流比、段数及び塔底滞留時間等も臨界的でなく、例えば夫々0.01～100、単蒸留～100段及び数時間～数十時間の範囲から設定される。蒸留形式としては、水蒸気蒸留、薄膜蒸留等を採用することもできる。また、複数の蒸留塔を並列運転させて、全体として第2蒸留塔としての機能を持たせる形式も可能である。

⑤ 第5工程

第2留出液を水素化反応帯域1又は第1蒸留塔6に循環する。

蒸留により回収した第2留出液は、反応器1(水素化反応帯域)に直接循環してもよいが、回収した第2留出液中には溶媒の他ラクトン類が含まれているので、例えば、第1図のようにバルブ110を閉として導管72を經由して、水素化反

応生成液からラクトン類を蒸留分離する第1蒸留塔に循環するのが有利である。

⑤ 第6工程

第1留出液からラクトン類を取得する。

第1留出液は、主要成分の一つとしてラクトン類を含み、更にラクトン類より高沸点の溶媒、また、水素化反応による生成水とその他反応副生物中の有機酸等の軽沸点成分を含んでいる。

ラクトン類は高品位を要求されることの多い製品である。従って、微量でも不純物が混入することは、商業的にラクトン類を製造する場合に不利であり、この問題を解決することがラクトン類を製造する場合の大きな課題である。ラクトン類の取得方法としては一般的には、上記の成分を多段の蒸留により分離する方法が採られる。

例えば、第1図では、第1蒸留塔6からの第1留出液を、導管62を経て第3蒸留塔8で蒸留を行い、まず水等の軽沸分を塔頂より留出させる。また、ラクトン類及び溶媒を主とする塔底液は導管81より、第4蒸留塔9に導き、塔頂より最終

製品のラクトン類を取得する。一方、第4蒸留塔の溶媒を主成分とする缶出液も工業的には回収利用されることが好ましく、第1図のように導管82を通じて第1蒸留塔6に循環させたり、その他反応器1等に循環する方法等が考えられる。

また、別の方法として、第3蒸留塔において、ラクトン類と水等の軽沸分を留出させ、溶媒を塔底液として分離させる方法も採用できる。上記留出液中のラクトン成分は蒸留等により容易に精製することができる。

しかしながら、蒸留条件によっては、蒸留中に不純物が生じ、特に溶媒の一部が分解し、溶媒が着色し、これが製品の品位を低下させることが判明しており、この点に留意して、条件を設定する必要がある。

例えば、水素化反応の溶媒として好適なポリエーテル類を使用する場合には、第3及び第4蒸留塔の塔底温度を通常150℃以下、好ましくは130℃以下に保持する。また、塔底温度の下限は蒸留可能であればよく、通常20℃以上である。

更に缶出液の蒸留塔内における滞留時間は、実用上最低30分間程度は必要となるが、溶媒の分解率が増加するのであまり長くすることは好ましくない。例えば、塔底温度150℃では、滞留時間は6時間以下、好ましくは3時間以下に保持することが望ましい。

塔底温度を150℃以下に蒸留を行うには、主として塔頂の減圧度を調整すればよい。例えば、塔頂の減圧度を30～10mmHgとすることにより塔底温度は130～150℃に保持される。また、蒸留塔内における缶出液の滞留時間の調整は、熱交換器の伝熱面積、塔の熱媒体と塔底液の温度差を適切に調整することにより達成される。

以上の方法によって、第1留出液に含まれる溶媒の分解を無視し得る程度に抑制して、溶媒の着色を阻止し、高品位のラクトン類を得ることができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を起えない限りこれらの

実施例に限定されるものではない。

1. 分析法は下記の通りである。

(1) 反応系の生成物、溶媒成分の定量については、ガスクロマトグラフィー及びゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)を用いた。

(2) 触媒液及び反応液中のフリーの有機ホスフィン濃度はガスクロマトグラフィーにより求めた。

(3) 反応器中の液相の水分についてはカールフィッシャー水分計により求めた。

(4) 蒸留後の分離値の着色度については、以下に示すモンサント法により分析を行った。

(測定法)

洗浄し乾燥した300mlの共栓付平底フラスコに、試料100mlを入れる。試料を攪拌しながら30℃以下の室温で98重量%の濃硫酸8mlを25mlビュレットにて2ml/分の速度で加える。フラスコに栓をして98±2℃の水浴中に2時間浸しておく。ついで水で室温まで冷却した後、試料100mlを内径25mm、高さ270mmの平底のガラス製比色管に移し、同様な比色管

にて同量のAPHA色標準液と目視により比較し、同色のAPHA値を測定値とする。

APHA色原液の組成は次の通りである。

塩化白金酸カリウム (H_2PtCl_6)	1.245	g
塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1.000	g
98%濃硫酸	100	ml

以上を1000ml容のメスフラスコに入れ、蒸留水を加えて溶解し、蒸留水にて正確に1000mlとする。この液がAPHA500であり、以下蒸留水にて比較希釈して低いAPHA色標準液を得る。

2. 実施例中で用いた略号は次の通りである。

TOP: トリオクチルホスフィン

GBL: γ -ブチロラクトン

HB: 高沸点副生物

DEGME: ジエチレングリコールモノメチルエーテル

3. 部は重量部を示す。

実施例1

① 触媒液の調製

L20重量%からなる原料液を、原料容器4から100g/hrの流量で連続的に反応器1に供給して水素化反応を行なった。このときの、反応器内液相中のTOP濃度は0.03重量%また、水分濃度は0.27重量%であった。

③ 反応液処理

反応混合物は、導管11を経て、60℃に冷却後、気液分離器5において、常圧下気液分離した。分離した気相の一部を廃ガスとして排気し、気相の大部分は圧縮機3を経由して反応器1に循環して使用した。一方、液相を導管51を通じて第1蒸留塔6に供給した。

第1蒸留塔の条件は以下の通りである。

実段数	30段
塔頂圧力	30~10mmHg
塔底温度	130~150℃
還流比	10
塔底液滞留時間	1.5時間

蒸留により塔頂からGBL47重量%、水9重量%及び溶媒44重量%を含む第1留出液を留出

ルテニウムアセチルアセトナート5.6部、TOP51部、p-トルエンスルホン酸22部をトリエチレングリコールジメチルエーテル(以下「トリグライム」という)に溶解し、全量10000部とした。該液を、窒素雰囲気下で、200℃で2時間加熱処理して触媒液(以下、触媒液①という)を調製した。このときのフリーのTOPの濃度は0.04重量%であった。

② 水素化反応

第1図に示す流通型反応設備を使用して水素化反応を実施した。触媒液①を触媒液容器2から500ml/hrの流量で反応器1(200ml加圧釜)に供給し、第1図の太線で示す反応器1から気液分離器5、第1蒸留塔6を経て反応器1に至る流路(導管11→51→61)を触媒液で満たした後、同流量で同液を反応器1に循環供給した。次に、水素ガスを圧縮機3より800NTP・l/hrの流量で反応器1に供給し、反応器1の圧力を40kg/cm²G、温度を205℃に保持した。一方、無水コハク酸80重量%及びGB

させた。後述するように、第1留出液より製品であるGBLを取得する。一方、触媒、溶媒及び未反応原料等を含有する第1残留液を導管61を経由して500ml/hrで反応器1に循環した。第1残留液の組成は次の通りである。

無水コハク酸及びコハク酸:	1.7重量%
GBL:	3.1 "
トリグライム:	75.2 "
HB:	20.0 "

次に、反応開始から1日後からは、第1残留液の一部を導管63を経由して28ml/hrで抜き出し、これを第2蒸留塔7に供給した。また、同時に、触媒液容器2から触媒液を28ml/hrで反応器1に補給した。

第2蒸留塔の条件は以下の通りである。

実段数	3段
塔頂圧力	200~30mmHg
塔底温度	180℃
還流比	1.0
缶出液滞留時間	1.5時間

蒸留により、塔頂からトリグリム92.2重量%、GBL7.8重量%からなる第2留出液を留出させ、導管72を経由して第1蒸留塔6に循環した。

塔底の触媒及び高沸成分を含む第2残留液は導管71より系外にバージした。

また、第2留出液につき、第1残留液中のトリグリム、GBL、及びHBの量を算出すると以下の値が得られた。

トリグリム回収率	:	99.3%
GBL回収率	:	203.8%
HB分解率	:	16.0%

④ ラクトンの精製

第1留出液を導管62を通じて第3蒸留塔8に供給した。

第3蒸留塔の条件は以下の通りである。

実段数	30段
塔頂圧力	30~10mmHg
塔底温度	90~120℃
還流比	10

着色は全く認めらず(APHA値10以下)、きわめて高品位のGBLが得られた。

以上の方法により100日間連続運転を行ったところ、2日目以後は安定した反応成績を示した。2日目以降の反応成績は平均して次の通りであった。

無水コハク酸転化率	:	99.2%
GBL収率	:	92.2%
HB生成率	:	7.0%

実施例2

第2蒸留塔7の運転条件を次のように変更した以外は、実施例1と同様に行った。

即ち第2蒸留塔は、塔底温度220℃で一定になるように、塔頂圧力を600~60mmHgまで変化させて蒸留を行った。留出液を分析した結果は次の通りである。

留出液組成	トリグリム	86.7重量%
	GBL	13.3%

缶出液滞留時間 時間

蒸留により、塔頂から水を留出させ、塔底のGBL33重量%及び溶媒67重量%からなる残留液を、導管81を経由して第4蒸留塔9に供給した。

第4蒸留塔の条件は以下の通りである。

実段数	35段
塔頂圧力	20mmHg
塔底温度	125℃
還流比	10
缶出液滞留時間	3時間

第4蒸留塔9で、塔頂より留出液(GBL)を留出させた。溶媒を主成分とする塔底残留液は導管82を経由して第1蒸留塔6に循環した。

第4蒸留塔からの留出液の組成は次の通りである。

GBL	:	99.96重量%
DEGME	:	0.04%
水分	:	<0.01%
トリグリム	:	<0.01%

トリグリム回収率	:	99.5%
GBL回収率	:	369.7%
HB分解率	:	41.8%

また、反応成績(無水コハク酸転化率、GBL収率)は実施例1と同様であった。

実施例3~6及び参考例

実施例1において第2蒸留塔の条件のみを種々変更し、蒸留を行ったときの第2留出液(回収溶媒)をサンプリングした。該留出液30mlと、新触媒液①30mlをSUS製加圧釜に仕込み、更に無水コハク酸6gを添加して、窒素ガスで置換した後、水素ガスを導入して、200℃、40kg/cm²Gで2時間、水素化反応を行った。反応後、反応液をガスクロマトグラフィーより分析を行った。また、比較のため、上記留出液の代わりに、新しいトリグリム30mlを使用した以外は、上記と全く同様にして無水コハク酸の水素化反応を実施し、分析を行った。以上の結果を第1表に示す。

第 1 表

	蒸 留 条 件		留 出 液 分 析 結 果			反 応 成 績	
	塔底温度 (℃)	塔 頂 圧 力 (mmHg)	A (%)	B (%)	C (%)	転化率 (%)	収 率 (%)
実施例 3	180	200 ~ 30	99.3	203.8	16.0	92.5	86.0
" 4	220	600 ~ 60	99.5	369.7	41.8	91.8	85.2
" 5	255	760 ~ 100	99.9	430.3	51.2	75.9	68.3
" 6	128	10 ~ 0.1	87.6	120.1	3.6	91.8	85.2
参 考 例	-	-	新 溶 媒 使 用			92.0	85.7

(注) A: トリグリウム回収率

B: GBL 回収率

C: HBB 分解率

第 2 表

	塔底温度 (%)	塔底液滞留 時間 (hr)	溶 媒 分 解 率 (*)	塔 着 色 度 (APHA値)
実施例 1	125	3.0	1.4×10^{-3}	10 以下
" 7	145	6.0	4.0×10^{-3}	20
" 8	175	8.0	6.0×10^{-2}	50

(*) 溶媒の分解物であるDEGME量より、次式により分解率を算出した
分解率 = 分解物 (モル/hr) / 供給溶媒 (モル/hr)

上記の結果より、第2蒸留塔を、各条件で、運転することで溶媒及びGBLを含む溶液が回収されること、及び回収溶液を反応溶媒として再利用できることが明らかである。また、GBLの回収及び溶媒の再利用の両方の目的を充足するためには、第2蒸留塔の塔底温度は好ましくは140~240℃程度であることがわかる。

実施例 7 ~ 8

第4蒸留塔9の運転条件を変更した以外は、実施例1と同様に行った。第4蒸留塔の操作条件及び残留液について分析した結果を実施例1の場合と併記して、第2表に示す。また、留出液組成についても分析を行ったところいずれもGBLが99.9%以上であった。

実施例 9 ~ 16

実施例1の第1蒸留塔からの第1留出液をサンプリングし各種の条件で蒸留を行い、塔頂からGBL及び水を留出させ、溶媒を主成分とする塔底液と分離した。

上記留出液及び塔底液の夫々に含まれるトリグリウムの分解物であるDEGMEの量より、蒸留塔に供給した溶媒の分解率を求め、また、缶出液の着色度についても測定を行った。以上の結果を第3表に示す。

第2表及び第3表の結果より、溶媒の分解率は、塔底温度及び缶出液滞留時間の条件に大きく左右されることがわかる。

第 3 表

実施例	塔底温度 (%)	塔底液滞留 時間 (hr)	溶解分率 (*)	出 色 度 (APHA値)
9	130	3.0	1.5×10^{-4}	10以下
"	140	3.3	2.7×10^{-4}	10
"	150	1.1	1.3×10^{-4}	10以下
"	150	2.4	4.1×10^{-4}	10
"	150	3.4	7.8×10^{-4}	10
"	150	6.0	5×10^{-3}	20
"	150	10.0	2×10^{-2}	40
"	170	10.0	2×10^{-2}	40

(*) 溶解物の分解物であるDEGME量より、次式により分解率を算出した。

$$\text{分解率} = \frac{\text{溶解物 (モル/hr)}}{\text{供給溶解物 (モル/hr)}}$$

実施例17~19

① 触媒液の調製

ルテニウムアセチルアセトナートが3.9部、TOP37部、p-トルエンスルホン酸が16部、トリグリムに溶解し全量10000部とした。該液を窒素雰囲気下で、200℃、2時間加熱処理して触媒液を調製した。このときのフリーのTOPの濃度は0.043重量%であった。

② 水素化反応、反応液処理

上記の触媒液を用いて、実施例1と同様の条件で30日間の連続運転を行った。但し、本実施例では、第1図において第1残留液の第2蒸留塔への一部抜き出しは行わず、全て導管61を經由して反応器1に循環させた。また、反応開始直後、触媒液容器2の部分に触媒液の代わりに50重量%のTOPのトリグリム溶液を満たした。そして、反応開始1日以後、反応器液相中のTOP濃度を第4表に示す値に保持するように、該溶液を過時供給した。反応開始5日以後反応成績は安定していた。結果を第4表に示す。

第 4 表

	TOP濃度 (重量%)	原料転化率 (%)	GBL選択率 (%)	GBL収率 (%)
実施例17	0.04	100	96.3	96.3
"	0.10	99	93.9	93.0
"	0.15	98	87.0	85.3

実施例20

実施例17において、容器2からTOPを供給せず、その他は実施例17と同様にして水素化反応を実施した。

反応開始から1~7日後における反応液中のフリーのTOPの濃度、原料転化率及びGBLの収率を第5表に示す。

第5表に示すように、TOP濃度は反応開始から6日後には0.005重量%に低下し、7日後にはほぼゼロとなり、GBLの収率は大幅に低下した。また、TOP濃度0.01重量%付近を境にGBLの収率が大きく低下することが明らかである。

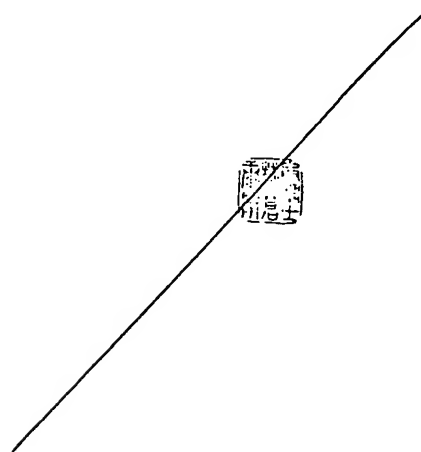
第 5 表

経過 日数	TOP濃度 (重量%)	原料転化率 (%)	GBL選取率 (%)	GBL収率 (%)
1	0.038	88	92	81
2	0.031	91	91	83
3	0.023	95	93	88
4	0.024	98	95	93
5	0.015	95	88	84
6	0.005	91	80	73
7	0.001 以下	69	72	50

実施例 21 ~ 24

反応器 1 での水素流量及び反応温度を第 6 表のように設した以外は、実施例 1 と同様に行った。反応開始 12 時間後の反応成績及び反応器内液相中の水分濃度を第 6 表に示す。

第 6 表の結果より、反応液中の水分濃度が低い方が優れた反応成績が得られることが明らかである。



(発明の効果)

本発明の方法によれば、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する際、溶媒及び触媒を効率よく利用し、また、高い収率で目的物を製造することができ、その工業的利用価値は極めて高い。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の実施に使用される流通型反応例の工程図である。

図中、1 は反応器、2 は触媒液容器、3 は圧縮機、4 は原料容器、5 は気液分離器、6 は第 1 蒸留塔、7 は第 2 蒸留塔、8 は第 3 蒸留塔、9 は第 4 蒸留塔である。

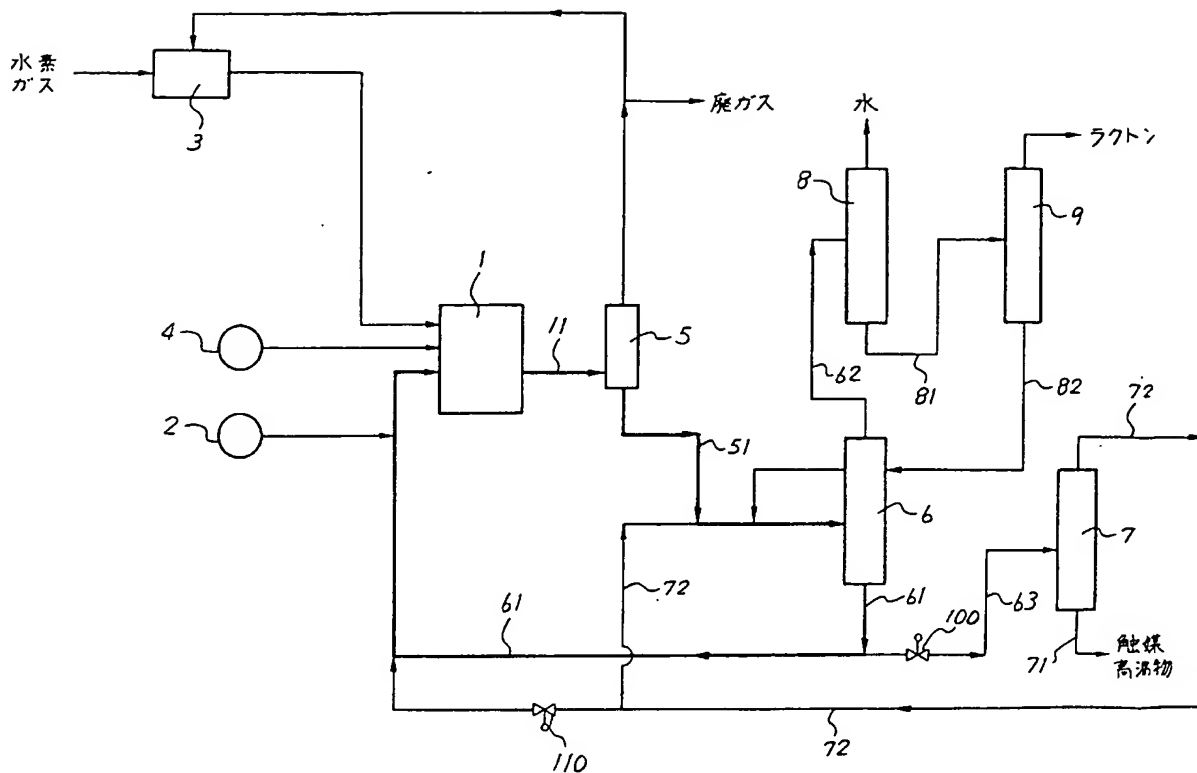
出 願 人 三菱化成株式会社
代 理 人 長 谷 川 一

(他 1 名)

第 6 表

	水 素 流 量		反応温度 (%)	原料転化率 (%)	GBLの 収率(%)	水分濃度 (%)
	(hr ⁻¹)	NTP・ℓ/hr				
実施例 21	640	128	205	96.3	92.5	0.28
" 22	960	192	205	98.2	95.5	0.16
" 23	20	4	200	89.4	80.9	1.60
" 24	300	60	200	91.2	84.0	1.10

第 1 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

// C 07 B 61/00

3 0 0

⑦発 明 者 大 竹 正 之

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

手続補正書



平成2年11月20日

特許庁長官 植松 敏 殿

1 事件の表示

平成2年特許願第206400号

2 発明の名称

ラクトン類の製造法

3 補正をする者

出願人 (596) 三菱化成株式会社

4 代理人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成株式会社内
TEL.(283) 6976(6806) 弁理士 長谷川
(ほか1名)

5 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の
詳細な説明」および図面

6 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙1のように
訂正する。

方式
審査

- (11) 同頁、第12～13行に「ものと考えら
れ、・・・における」とあるを削除する。
(12) 第11頁、第4行に「程度」とあるを削
除する。
(13) 第12頁、第10行に「0.5～100モ
ル」とあるを、「通常、0.5～100モル」
と訂正する。
(14) 第15頁、第2行、第5行、第9行、第
13行及び第16行に「フリー」とあるを、
「遊離」と訂正する。
(15) 第15頁、第10行に「0.01～0.1重
量%」とあるを、「通常、0.01～0.1重量
%」と訂正する。
(16) 同、第13行の「0.1重量%」のあとに、
「を」を挿入する。
(17) 第16頁、第6行に「フリー」とあるを、
「遊離」と訂正する。
(18) 第17頁、第6～7行に「1重量%」と
あるを、「通常、1重量%」と訂正する。
(19) 同頁、第14行に「反応帯域外」とある

- (2) 明細書、第4頁、第2行に「等を」とある
を、「等の固体触媒を」と訂正する。
(3) 同頁、第15行に「固定」とあるを、「固
体」と訂正する。
(4) 第5頁、第18行に「生成」とあるを削除
する。
(5) 第6頁、第4行に「新鮮な液」とあるを、
「新しい触媒液」と訂正する。
(6) 第8頁、第8～9行に「ジカルボン酸の」
とあるを削除する。
(7) 同頁、第12行に「マレイン酸ジルチル」
とあるを、「マレイン酸ジエチル」と訂正す
る。
(8) 同頁、第17行に「 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)xLy]$ 」とあるを、「 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)xLy]$ 」と訂正する。
(9) 同頁、第19行に「489255号」とあ
るを、「4892955号」と訂正する。
(10) 第10頁、第11行に「制御したり、」
とあるを、「制御し、」と訂正する。

を、「水素化反応帯域外」と訂正する。
(20) 第18頁第8行に「導管1」とあるを、
「導管11」に訂正する。
(21) 同頁、第9～10行の「気液分離器」の
あとに、「5」を挿入する。
(22) 同頁、第16行に「水分等を含む」とあ
るを削除する。
(23) 第21頁、第3行に「生成」とあるを、
「副成」に訂正する。
(24) 同頁、第13行に「140～240℃」
とあるを、「通常、140～240℃」に訂
正する。
(25) 第23頁、第7～8行に「反応副生物中
の有機酸等の軽沸点成分」とあるを、「の軽
沸点の反応副生物、例えば、有機酸等」と訂
正する。
(26) 同頁、第9行に「ことの多い」とあるを
削除する。
(27) 第24頁、第3～4行に「導管82」と
あるを、「導管91」と訂正する。

- (28) 同頁、第12行に「不純物が生じ、特に」とあるを削除する。
- (29) 第26頁、第6行に「フリー」とあるを、「遊離」と訂正する。
- (30) 同頁、第10行に「分離値」とあるを、「分離液」と訂正する。
- (31) 第27頁、第10行に「比較」とあるを、「比例」と訂正する。
- (32) 第28頁、第7行に「フリー」とあるを、「遊離」と訂正する。
- (33) 同頁、第15行に「(導管→11)」とあるを、「(導管:11)」と訂正する。
- (34) 第32頁、第1行に「時間」とあるを、「1.5時間」と訂正する。
- (35) 同頁、第14行に「82」とあるを、「91」と訂正する。
- (36) 第36頁、第6行に「塔低」とあるを、「塔底」と訂正する。
- (37) 同頁、第13～14行に「99.9%以上であった。」とあるを、「99.5%以上であった。」と訂正する。

たが、実施例8の留出液にわずかな着色が認められた」と訂正する。

- (38) 第37頁、第2表の上欄の「塔底温度」の下に「(%)」とあるを、「(℃)」と訂正する。
- (39) 同頁、第2表の上欄に「溶解分解率」とあるを、「溶媒分解率」と訂正する。
- (40) 第39頁、第3表の上欄の「塔底温度」の下に「(%)」とあるを、「(℃)」と訂正する。
- (41) 同頁、第3表の上欄に「溶解分解率」とあるを、「溶媒分解率」と訂正する。
- (42) 第40頁、第5行に「溶媒」とあるを、「溶解」と訂正する。
- (43) 同頁、第7行、及び第42頁、第5～6行に「フリー」とあるを、「遊離」と訂正する。
- (44) 図面を別紙2と差し換える。

以上

<別紙1>

特許請求の範囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを水素化反応帯域において、ルテニウム及び有機ホスフィンを含む触媒の存在下に溶媒を用いて液相で水素と反応させてラクトン類と製造する方法において、次の①～⑥の工程を含むことを特徴とするラクトン類の製造法。

- ① 水素化反応帯域より液相を回収する第1工程。
- ② 液相を第1蒸留塔で蒸留し、第1留出液と第1残留液を得る第2工程。
- ③ 第1残留液を水素化反応帯域に循環する第3工程。
- ④ 第1残留液の一部を第2蒸留塔で蒸留し、第2留出液と第2残留液を得る第4工程。
- ⑤ 第2留出液を水素化反応帯域又は第1蒸留塔に循環する第5工程。
- ⑥ 第1留出液からラクトン類を取得する第6

工程。

(2) 水素化反応帯域の液相中の遊離の有機ホスフィン濃度を0.01～0.1重量%の範囲に保持する請求項1記載の方法。

(3) 水素化反応帯域の液相中の水分濃度を1重量%以下に保持する請求項1記載の方法。

(4) ルテニウム及び有機ホスフィンを含む触媒として、①ルテニウム、②有機ホスフィン及び③pkaが2.0より小さい酸の共役塩基から成る触媒を用いる請求項1記載の方法。

(5) 水素化反応帯域より液相を回収した後の気相を水素として循環使用する請求項1記載の方法。

(6) 3～50重量%の溶媒を含む第1留出液を得る請求項1記載の方法。

(7) 第2蒸留塔の塔底温度を140～240℃に保持する請求項1記載の方法。

(8) 反応溶媒としてポリエーテル類を使用し、第6工程が第1留出液を蒸留することによりラクトン類が取得され、このときの蒸留塔の塔底温度

が 150℃以下である請求項 1 記載の方法。

(9) ラクトン類を留去した残留液を水素化反
応帯域又は第 1 蒸留塔に循環する請求項 8 記載の
方法。

別紙 2

第 1 図

